

(The English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No.53-60171)

(11) Japanese Laid-open Patent Publication No.53-60171

Laid-open patent gazette

(43) Laid-open publication: May 30, 1978

(51) Int.Cl.<sup>2</sup> (52) JP.Cl. Internal file No.

H 01 L 23/54 99(5)C1 7216-57

H 01 L 21/28

Number of Inventions: 2

Request for Examination: Not requested

(Total: 3 pages)

-----  
(54) Electrode for silicon substrate and Process for the Production thereof

(21) JP Application No. S51-136100

(22) Filing date: November 10, 1976

(72) Inventors: Nobuo NAKAYAMA, et al

(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

(74) Agent: Toshio NAKANO and one other, patent attorneys

## Description

### 1. Title of the Invention

Electrode for silicon substrate and process for the production thereof

### 2. Claims

(1) An electrode for a silicon substrate, which is composed of a glaze conductor that at least contains nickel silicate or cobalt silicate.

(2) The electrode for a silicon substrate as recited in claim 1, wherein the glaze conductor has a surface portion coated with a metal.

(3) A process for the production of an electrode for a silicon substrate, which comprises screen-printing a paste formed from a mixture of nickel silicate, cobalt

silicate or a mixture of these with a glass frit on a silicon substrate and then calcining the paste to obtain a glaze conductor.

(4) The process for the production of an electrode for a silicon substrate as recited in claim 3, wherein a paste formed from a mixture of nickel silicate, cobalt silicate or a mixture of these with a glass frit containing a substance that forms a donor level in Si is screen-printed on Si substrate, and then, heating is carried out with an impurity that also forms a donor level in Si surface other than the electrode, thereby to introduce a donor level into the Si substrate simultaneously with formation of an electrode formed of a glaze conductor.

(5) The process for the production of an electrode for a silicon substrate as recited in claim 3, wherein a glass frit containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -based glass as a main component is used as the glass frit, and a source for the impurity is B.

(6) The process for the production of an electrode for a silicon substrate as recited in claim 4 or 5, wherein a metal is coated on a surface portion of the electrode formed of a glaze conductor.

### 3. Detailed Description of the Invention

This invention relates to an electrode for a silicon substrate and a process for the production thereof. Specifically, it has a characteristic feature in use, as an electrode, of a grid-like glaze conductor obtained by adding an organic binder to a mixture of nickel silicate or cobalt silicate with a glass frit to prepare a paste, screen-printing the paste on a silicon substrate and calcining the printed paste.

As an electrode for a silicon substrate such as a silicon solar cell, conventionally, Ni, Au or an alloy of Au-Ag is used for an n-type portion and Rh, Al or an alloy of Au-Ag is used for a p-type portion. Of these, Ag-Au, Rh,

etc., are expensive, and the use field thereof is limited.

As a method for attaching such an electrode to Si, there are employed methods such as chemical plating, electric plating and vapor deposition, while a vapor deposition method is employed in many cases. However, these methods have a problem that making thereof takes much time and work since the electrode structure on a light-sensitive surface is complicated.

For example, in a p-type layer light-sensitive solar cell, a p-type layer is formed on the surface of an n-type Si single crystal wafer. As an impurity for making the p-type layer, B is generally used. B is used in the form of  $B_2O_3$ ,  $BBr_3$  or  $BCl_3$ . When  $B_2O_3$  is used as an impurity, an oxide film of Si is formed on the surface, so that an electrode is attached by removing the oxide film corresponding to an electrode by the use of a mask having the same structure as an electrode structure and then forming the electrode. As a method for attaching the electrode, generally, a vapor deposition method is used.

For example, when Au is used in the n-type portion, Au is vapor-deposited and the deposited Au is heated at  $500^\circ\text{C}$  for about 5 minutes to form an alloy layer.

When Al is used on the p layer, an alloy is similarly formed by heating at  $700^\circ\text{C}$  for about 5 minutes. Since the electrode structure on the light-sensitive surface and the step are complicated, there is a defect that the making thereof costs much labor.

This invention relates to an electrode for a silicon substrate, which eliminates the above defect, and a process for the production thereof. The first feature is the use, as an electrode, a glaze conductor obtained by screen-printing, in any form, a paste composed mainly of a mixture of nickel silicate or cobalt silicate, which are inexpensive materials, with a glass frit on a silicon substrate and then calcining the printed paste.

The second feature is that since the above glass frit contains a large amount of  $B_2O_3$ , an electrode composed of the above glaze conductor can be formed simultaneously with the formation of a p-type layer on the surface of an n-type Si substrate from  $B_2O_3$ . Further, by decreasing the

content of the above  $B_2O_3$  in the glass frit and adding an oxide for p, an electrode composed of the above glaze conductor can be formed simultaneously with the formation of an n-type layer on the surface of a p-type Si substrate.

The third feature is that when it is intended to decrease the resistance value of an electrode composed of the glaze conductor formed on an Si substrate, a nickel or cobalt layer is formed on a surface portion of the electrode composed of the glaze conductor by a plating method, whereby the resistance value of the electrode can be controlled such that it is any value. In this plating, a nickel or cobalt layer is liable to adhere to the surface portion of the glaze conductor, while there is a selective plating effect that they do not easily adhere to the Si substrate surface. In the plating, therefore, no mask is required in any portion except for the electrode, so that the number of steps is decreased.

As described above, according to this invention, the material for the electrode is inexpensive, and the step of forming the electrode and the step of forming a p-n junction can be carried out simultaneously, so that inexpensive solar cells can be manufactured.

In a typical solar cell according to this invention, the conversion efficiency under direct sunlight has reached 12 %.

Example of this invention will be explained with reference to drawings hereinafter.

#### Example 1

An organic binder is added to a mixture containing an electrically conductive material that is nickel silicate and a glass frit composed mainly of  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ -based glass, and these components are fully mixed to prepare a paste for screen printing. Using this paste, a grid-like electrode 1 as shown in Fig. 1 is printed on the front surface of an n-type single crystal wafer having a specific resistance of  $0.2 \Omega\text{-cm}$  and a thickness of 0.3 mm by a screen-printing method and dried, and then a paste prepared by decreasing the  $B_2O_3$  content from the paste used for the printing of the grid-like electrode 1 and adding a small

amount of a phosphorus compound is printed on the entire reverse surface of the substrate and dried. Then, using  $B_2O_3$  as an impurity source in a light-sensitive surface shown as 2 in Fig. 1, heating is carried out at about  $1,100^\circ C$ , whereby the grid-like electrode 1 composed of nickel silicate and the glass frit is formed as shown in Fig. 2 and at the same time, B is diffused in the surface of the n-type Si substrate to form a p-type layer 3. As a result, p-n junction 4 is formed. When  $B_2O_3$  is used as an impurity source, an oxide film 5 of Si is formed on the front surface. However, this film is transparent and hence causes no particular problem. Thereafter, when it is required to decrease the resistance of the electrode, the device as a whole is placed in an Ni plating vessel to carry out Ni plating. In this case, any portion other than the grid-like electrode 1 and an electrode 6 composed of the glaze conductor formed on the entire reverse surface is coated with oxide film of Si, so that no Ni adheres, and as a result, an Ni layer selectively adheres only to the front surface and the reverse surface electrode portions, resulting in a remarkable decrease in resistance. The resistance value can be controlled such that it is any value by changing plating conditions. Then, a lead wire 7 is attached to complete the device.

As described above, according to this invention, an inexpensive and high-performance electrode suitable for a solar cell or a photodetector device can be obtained.

#### 4. Brief Description of Drawings

Fig. 1 is a plan view of an electrode for a silicon substrate in one example of this invention. Fig. 2 is a cross-sectional view of a solar cell having the electrode in one example of this invention.

1 ... Grid-like electrode composed of a glaze conductor, 2 ... n-type Si substrate, 3 ... p-type layer, 4 ... p-n junction, 5 ... oxide film, 6 ... Reverse-surface electrode composed of a glaze conductor, 7 ... lead wire, 8 ... irradiation with light

Agent: Toshio NAKANO and one other, patent attorneys

Fig. 1

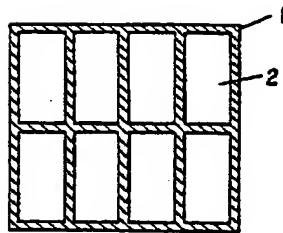
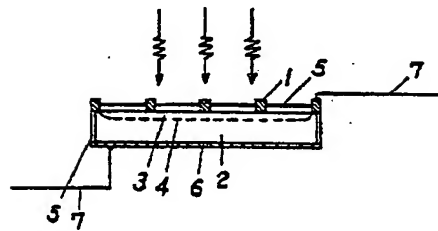


Fig. 2



⑬ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—60171

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 23/54  
H 01 L 21/28

識別記号

⑫ 日本分類  
99(5) C 1

庁内整理番号  
7216—57

⑬ 公開 昭和53年(1978)5月30日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ シリコン基板用電極およびその製造方法

⑯ 発明者 田中伸一

⑰ 特 願 昭51—136100

⑱ 出 願 昭51(1976)11月10日

⑲ 発 明 者 中山信男

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

同

服部益三

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

同

桑原賢次

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

シリコン基板用電極およびその製造方法

## 2、特許請求の範囲

(1) ケイ化ニッケルあるいはケイ化コバルトを少くとも含むグレーズ導体で構成されたシリコン基板用電極。

(2) グレーズ導体の表面部分が金属で覆われている特許請求の範囲第1項記載のシリコン基板用電極。

(3) ケイ化ニッケルまたはケイ化コバルトあるいはその混合物とガラスフリットの混合物からなるペーストをシリコン基板上にスクリーン印刷したのち焼成しグレーズ導体を得ることを特徴とするシリコン基板用電極の製造方法。

(4) ケイ化ニッケルまたはケイ化コバルトあるいはその混合物とSi内にドナー単位を形成する物質を含んだガラスフリットとの混合物からなるペーストをSi基板上にスクリーン印刷したのち、電極以外のSi面にもドナー単位を形成する不純物源を

用いて加熱することにより、グレーズ導体からなる電極形成と同時にSi基板へのドナー単位の導入も行うことを特徴とした特許請求の範囲第3項記載のシリコン基板用電極の製造方法。

(5) ガラスフリットとして $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスを主成分とするガラスフリットを用い不純物源がBである特許請求の範囲第3項記載のシリコン基板用電極の製造方法。

(6) グレーズ導体からなる電極の表面部分を金属層で覆ったことを特徴とする特許請求の範囲第4項、第5項もしくは第6項記載のシリコン基板用電極の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

本発明はシリコン基板用電極およびその製造方法に関するもので詳細にはケイ化ニッケルまたはケイ化コバルトとガラスフリットの混合物に有機質の粘結剤を添加することによって作成したペーストをシリコン基板上にスクリーン印刷したのち、焼成することによって得た格子状グレーズ導体を電極として使用することを特徴とするものである。

従来、シリコン基板、例えばシリコン太陽電池の電極として、 $n$ 型部分に対しては $Ni, Au, Au-Ag$ の合金などを用い、 $p$ 型部分に対しては $Rb, Al, Au-Ag$ の合金などが使用されている。このうち、 $Ag-Au, Rb$ などは高価であるから、その使用範囲は限定される。

これらの電極を $S$ に付ける方法としては、化学メッキ、電気メッキおよび蒸着などの方法が採用されているが多くの場合、蒸着法が採用されている。しかしながらこれらの方法では感光面の電極構造が複雑であるため、製作に手数がかかるという欠点もあった。

例えば $p$ 型層感光面型太陽電池の場合には、 $n$ 型 $Si$ 単結晶ウェハの表面に $p$ 型層を作るが、 $p$ 型層を作るために用いる不純物は普通、 $B$ を用いる。 $B$ は $B_2O_3, BBz_3, BCl_3$ などの形で用いるが、 $B_2O_3$ を不純物源とする場合には表面に $Si$ の酸化膜が出来るので、電極をつける場合には電極構造と同じ構造を持ったマスクを用い、フォトリソの技術で電極に該当する酸化膜を取り除き、この

グレース導体からなる電極も同時に形成できることである。また、上記ガラスフリット中の $B_2O_3$ 含有率を減らし、 $p$ の酸化物を添加することにより、 $p$ 型 $Si$ 基板表面に $n$ 型層を形成させる際、上記グレース導体からなる電極も同時に形成できることである。

第3の特徴として $Si$ 基板上に形成したグレース導体からなる電極の抵抗値を低くする場合には、グレース導体からなる電極の表面部分にニッケルまたはコバルト層をメッキ法で形成させることによって電極の抵抗値を任意の値に制御することが可能である。このメッキの際、グレース導体の表面部分にはニッケルまたはコバルト層が付着しやすいが $Si$ 基板上に付着しにくいという選択的メッキ効果が存在するため、メッキの際、電極以外の部分のマスクが不必要となり工程が極めて短縮される。

以上のように、本発明によれば安価な電極材料で且つ、電極と $p-n$ 接合形成工程が同時に行うことが可能なため、安価な太陽電池の製造が可能

のち、電極を形成するわけであるが、電極を付ける方法は一般に蒸着法を用いる。

例えば、 $n$ 型部分に $Au$ を用いる場合は、 $Au$ を蒸着し、 $500^\circ C$ で約5分間加熱して合金層を作る。

また、 $p$ 層上に $Al$ を用いる場合には $700^\circ C$ で約5分間加熱して同様の合金化する。このように感光面の電極構造ならびに工程が複雑なため、製作に手数がかかるという欠点があった。

本発明はかかる欠点を除去したシリコン基板用電極およびその製造法に関するものであり、第1の特徴として、安価な材料であるケイ化ニッケルまたはケイ化コバルトとガラスフリットの混合物を主体としたペーストをシリコン基板上に任意の形状でスクリーン印刷したのち焼成することによって得られるグレース導体を電極として使用することである。

第2の特徴として上記ガラスフリット中に $B_2O_3$ を多量に含有しているため、 $n$ 型 $Si$ 基板表面に $B_2O_3$ を用いて $p$ 型層を形成させる際、上記、 $p$

になる。

本発明による代表的な太陽電池は直射日光下で変換効率12%に達している。

以下、本発明による実施例を図面とともに説明する。

#### 〈実施例1〉

ケイ化ニッケルからなる導電材料と $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスを主成分とするガラスフリットの混合物に有機質粘結剤を添加し、充分混合してスクリーン印刷用ペーストをつくる。このペーストを第1図に示すような $n$ 型、比抵抗 $0.2\Omega\text{-cm}$ 、厚さ $0.3\text{mm}$ の単結晶ウェハの表面に、スクリーン印刷法で格子状電極1を印刷、乾燥後、裏面全体に格子状電極1に印刷したペーストよりも $B_2O_3$ 含有量を少なくし、且つ少量のリンの化合物を添加したペーストをスクリーン印刷、乾燥後、第1図に2で示す感光面に $B_2O_3$ を不純物源にして約 $1100^\circ C$ で加熱することにより、第2図に示されるようなケイ化ニッケルとガラスフリットからなるグレース導体からなる格子状電極1が



形成され、同時にn型Si基板2の表面にBが拡散することによってp型層3が形成される。この結果、p-n接合4が形成される。 $B_2O_3$ を不純物源とする場合には、表面にSiの酸化膜5が形成されるが、これは透明なので特に問題にならない。このうち、電極の抵抗を低くする必要がある場合には素子全体をNiメッキ槽中に入れてNiメッキを行う、この際、第2図格子状電極1と裏面全体に形成されたグレーズ導体からなる電極6以外はSiの酸化膜で覆われているため、Niが付着せず、結果として、表面および裏面電極部分にだけ選択的にNi層が付着し、抵抗が著しく低減する。抵抗値はメッキ条件を変えることによって任意の値に制御できる。このうちリード線7を付けて素子を完成する。

以上のように本発明によれば安価で高性能な、太陽電池や光検出素子に好適な電極が得られる。

#### 4、図面の簡単な説明

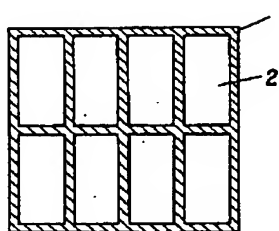
第1図は本発明の一実施例におけるシリコン基板用電極の平面図、第2図は本発明の一実施例に

おける電極を備えた太陽電池素子の断面図である。

1 ……グレーズ導体から格子状電極、2 ……n型Si基板、3 ……p型層、4 ……p-n接合、5 ……酸化膜、6 ……グレーズ導体からなる裏面電極、7 ……リード線、8 ……入射光。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

